

- Propriedades magnéticas das rochas

# Propriedades magnéticas das rochas

- A rocha é composta por um conjunto de minerais, na maior parte diamagnéticos e paramagnéticos.
- Somente uma pequena parte é capaz de contribuir para as propriedades magnéticas da rocha.
- Os mais importantes fatores que influenciam o magnetismo da rocha são:
  - 1- Suas anisotropias magnéticas,
  - 2- Tipo de mineral magnético,
  - 3- O volume do grão e
  - 4- A maneira pela qual a rocha adquiriu uma magnetização remanente.

O que é anisotropia?

# ANISOTROPIAS MAGNÉTICAS

- Anisotropia é uma tendência direcional de uma propriedade do material.

# ANISOTROPIAS MAGNÉTICAS

- O magnetismo depende:
  - 1- Intensidade dos momentos magnéticos associados aos átomos ou íons
  - 2- Distância entre os íons vizinhos
  - 3- Simetria da rede cristalina, o que faz com que o magnetismo tenha dependência direcional.

# ANISOTROPIAS MAGNÉTICAS

- As principais anisotropias associadas aos minerais magnéticos são:
- **Anisotropia magnetocristalina**
- **Anisotropia magnetostática ou de forma**
- **Anisotropia magnetoestrictiva ou magnetoelástica**

# Anisotropia magnetocristalina

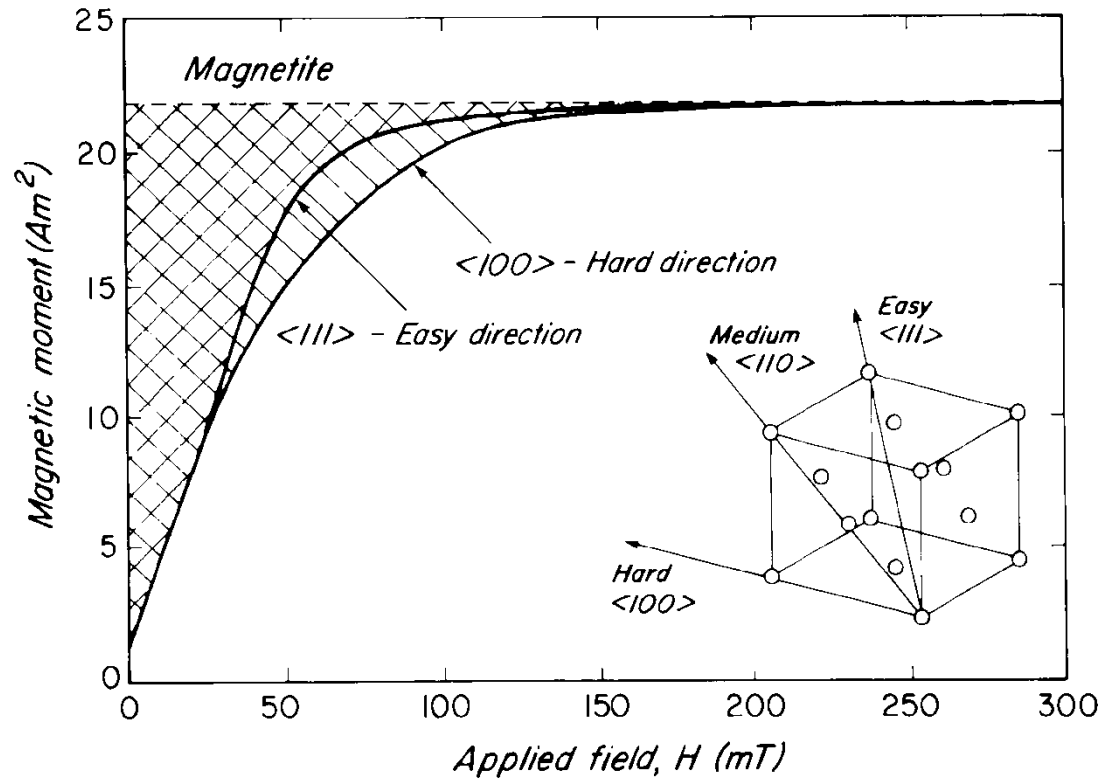
- O campo molecular que produz a magnetização espontânea ( $M_s$ ), origina-se da interação de troca entre elétrons de átomos vizinhos no material e a simetria da estrutura da rede cristalina afeta o processo de troca, de modo que vão existir eixos preferenciais de magnetização no mineral magnético.

# Anisotropia magnetocristalina

- Esta preferência (anisotropia) produz uma energia de anisotropia magnetocristalina.



# Anisotropia magnetocristalina



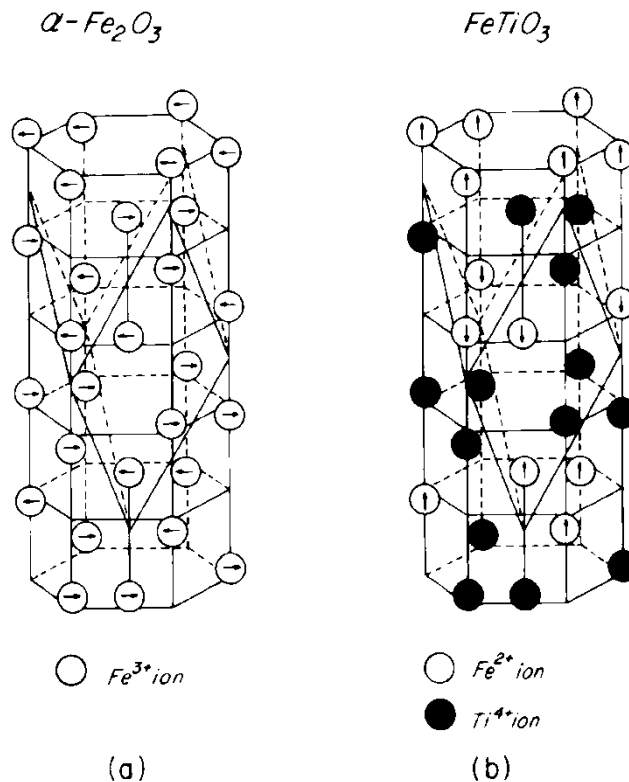
**Figure 2.9** Magnetization curves for magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) along <111> (easy) and <100> (hard) directions. The area between the two curves is the difference in magnetic potential energy between the hard- and easy-direction magnetization functions (hatched regions). It equals the magnetocrystalline anisotropy energy. [After Moskowitz (1992), with the permission of the author.]

Na estrutura cúbica da magnetita, o eixo <111> é o eixo preferencial de magnetização.

# Anisotropia magnetocristalina

- Muitos minerais apresentam anisotropia uniaxial – único eixo
- Cobalto – estrutura hexagonal
- eixo fácil e o  $c$  à temperatura ambiente;
- Fe, Ni – cela unitária cúbica
- arestas do cubo no caso do Fe
- diagonal do corpo do cubo no caso do Ni.

# Hematita – estrutura hexagonal



**Figure 3.22** The magnetic structures of hematite ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) and ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ). Ilmenite has an ordered cation distribution, with  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$  ions on alternate basal planes. [After Nagata (1961) Fig. 3.25, with the permission of the publisher, Maruzen Co. Ltd., Tokyo, Japan.]

Anisotropia uniaxial em relação ao eixo c de simetria.

# Anisotropia uniaxial

- Para uma anisotropia uniaxial, a energia de anisotropia pode ser aproximada por:

- $E_a = K_u \text{sen}^2 (\phi)$

- $K_u$  – constante de anisotropia magnetocristalina uniaxial;
- $\phi$  - ângulo entre a magnetização espontânea e o eixo **c**

# Anisotropia uniaxial

- Para a hematita,  $K_u = -10^{-3} \text{ J/m}^3$ , na temperatura ambiente.
  - $E_a = K_u \text{ sen}^2 (\phi)$
- O valor negativo indica que  $E_a$  é mínima quando  $\phi = 90^\circ$ .
- Portanto, a magnetização  $M_s$  na hematita está no plano basal, à temperatura ambiente.
- Na magnetita, como já vimos, a magnetização de mínima energia é a diagonal do cubo.

# Anisotropia magnetostática ou Anisotropia de forma

- Está associada à forma dos grãos dos minerais magnéticos.
- Pode ser explicada com a ajuda de pólos magnéticos.
- A magnetização espontânea de um material uniformemente magnetizado pode ser vista como uma distribuição de pólos nas superfícies do grão

# Anisotropia magnetostática ou Anisotropia de forma

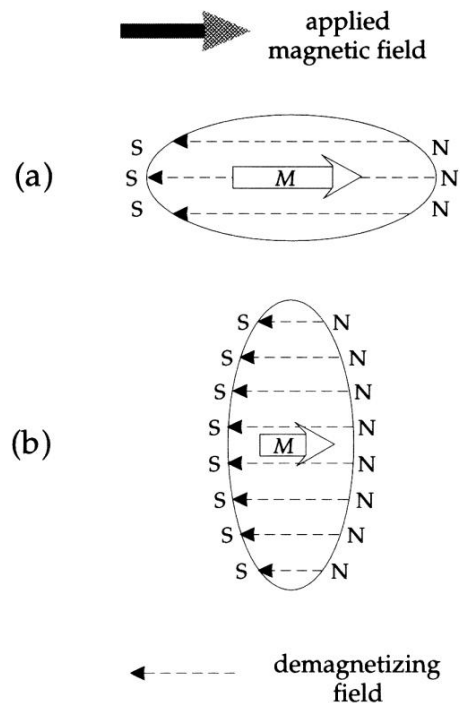


Fig. 5.12 The origin of shape anisotropy: the distributions of magnetic poles on surfaces that intersect the magnetization of a uniformly magnetized prolate ellipsoid produce internal demagnetizing fields; these are weak parallel to the long axis (a) and strong parallel to the short axis (b). As a result, the net magnetization is stronger parallel to the long axis than parallel to the short axis.

Vai surgir um campo desmagnetizante produzido pelas cargas magnéticas positivas e negativas, com sentido inverso a magnetização  $M$ .

Este campo tende a inverter os momentos de dipolo magnético vizinhos.

O campo desmagnetizante varia diretamente com a densidade de pólos na superfície e inversamente com a distância entre as superfícies.

# Anisotropia magnetostática ou Anisotropia de forma

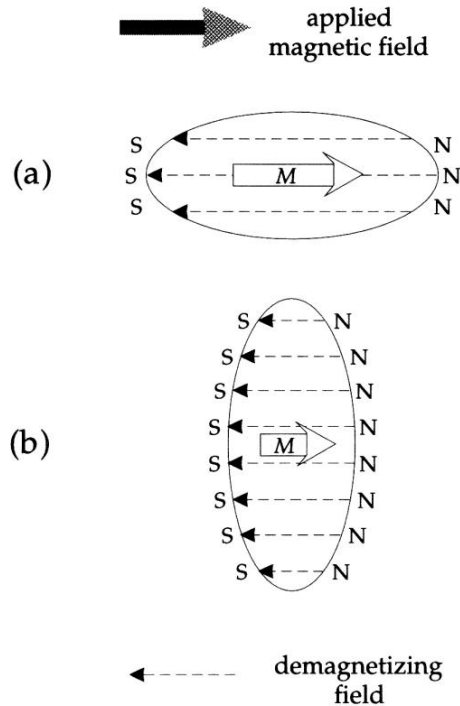


Fig. 5.12 The origin of shape anisotropy: the distributions of magnetic poles on surfaces that intersect the magnetization of a uniformly magnetized prolate ellipsoid produce internal demagnetizing fields; these are weak parallel to the long axis (a) and strong parallel to the short axis (b). As a result, the net magnetization is stronger parallel to the long axis than parallel to the short axis.

O campo desmagnetizante ( $H_d$ ) vai depender da forma do grão e da intensidade de magnetização  $M$ ;

$$H_d = - N M$$

$N$  é denominado de fator desmagnetizante, o qual depende da forma do grão.

Para um elipsóide triaxial vamos ter  $N_1, N_2, N_3$  paralelos aos eixos do elipsóide, de tal modo que:

$$N_1 + N_2 + N_3 = 1$$



# Anisotropia magnetostática ou Anisotropia de forma

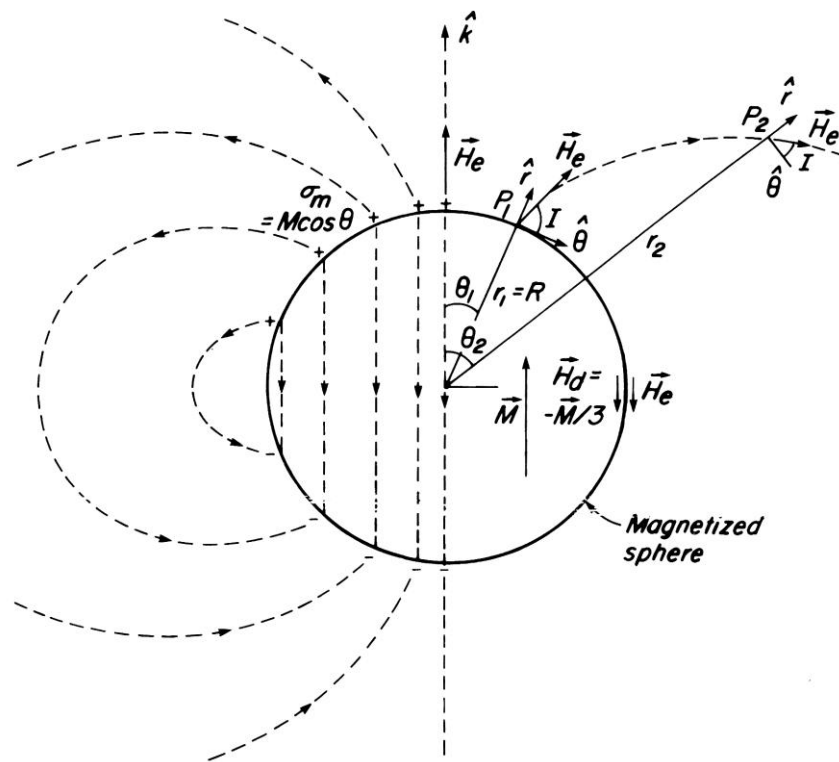
- A energia magnetostática (também chamada de energia desmagnetizante), que decorre da interação do momento magnético ( $V M$ ) e do campo desmagnetizante é dada por:

- $E_d = - \frac{1}{2} \mu_0 V M \cdot H_d = - \frac{1}{2} \mu_0 V M \cdot (-N M)$

- $E_d = \frac{1}{2} \mu_0 N V M^2$

- $N$  é o fator desmagnetizante e
- $V$  é o volume

# Anisotropia de forma



**Figure 4.3** Internal and external fields (dashed lines) of a sphere with uniform magnetization  $\vec{M}$  along the  $z$ -axis. Surface poles or magnetic charges are indicated by + and -.

Para um grão esférico uniformemente magnetizado pode-se mostrar que, devido a simetria do grão, o fator desmagnetizante é igual em qualquer direção:

$$N_1 = N_2 = N_3 = 1/3$$

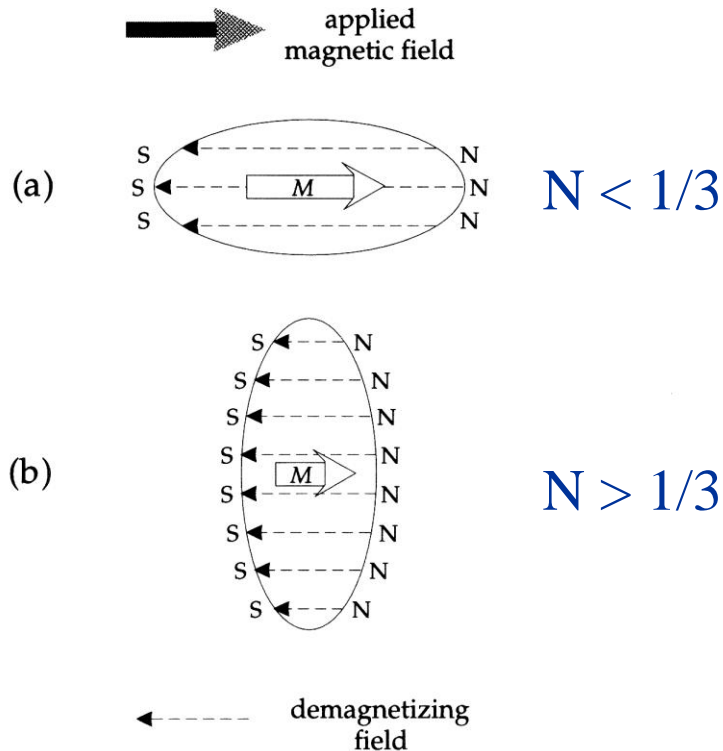
$$\text{Como } H_d = -N M$$

então,

$$H_d = -M/3$$

Isto é, não há anisotropia de forma para um grão esférico.

# Anisotropia de forma



O mesmo não ocorre para um grão elipsoidal (oblato e prolato), onde o fator desmagnetizante ( $N$ ) é menor ao longo do eixo maior do elipsóide e, por este motivo, a energia desmagnetizante é menor.

Deste modo, a direção favorável (e mais estável) para a magnetização é ao longo do eixo maior do elipsóide.

A energia desmagnetizante é maior em qualquer outra direção, produzindo uma anisotropia de forma.

Fig. 5.12 The origin of shape anisotropy: the distributions of magnetic poles on surfaces that intersect the magnetization of a uniformly magnetized prolate ellipsoid produce internal demagnetizing fields; these are weak parallel to the long axis (a) and strong parallel to the short axis (b). As a result, the net magnetization is stronger parallel to the long axis than parallel to the short axis.

# Anisotropia de forma

- A anisotropia de forma é importante para minerais que têm uma magnetização espontânea alta, como é o caso da magnetita.
- Quanto mais alongado for o grão, maior será a anisotropia de forma.
- Esta anisotropia é a predominante em grãos muito finos de magnetita, quando o eixo maior excede o eixo menor em 20%.

# Energia magnetoestrictiva

- Está relacionada com mudanças na forma dos minerais magnéticos, tanto em decorrência da aplicação de um campo magnético, como de uma deformação elástica produzida por uma tensão aplicada na rocha.
- Quando um campo magnético é aplicado a uma rocha, ele muda a orientação dos momentos magnéticos de tal forma que, a energia de interação entre eles aumenta e ocorre um ajuste nas distâncias entre as ligações, com a finalidade de reduzir a energia total.
- Este efeito produz, então, uma mudança na forma do material.

# Magnetoestricção

- Se ocorre um alongamento do material na direção da magnetização, então temos uma magnetoestricção positiva.
- Se ocorre um encurtamento do material na direção da magnetização, então temos uma magnetoestricção negativa

# Energia magnetoestrictiva

- Quando uma tensão é aplicada a um cristal, ele diminui elasticamente ao longo da direção da tensão aplicada e se expande nas direções perpendiculares a ela.
- Esta tensão altera a separação dos momentos magnéticos atômicos, perturbando os efeitos que dão origem à anisotropia magnetocristalina.
- A aplicação de uma tensão em um material magnético vai alterar a sua magnetização.
- Este efeito é chamado de **piezomagnetismo**.

# Minerais magnéticos

- Toda rocha contém minerais magnéticos, nem que seja em pequenas proporções.
- Os minerais magnéticos mais importantes são os óxidos de ferro e titânio.
- A estrutura cristalina dos minerais consiste de uma rede de íons de oxigênio, cujos espaços intersticiais são ocupados, de forma regular, por íons ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e titânio ( $\text{Ti}^{4+}$ ).
- A proporção relativa destes três íons determina as propriedades ferromagnéticas do mineral



# Minerais magnéticos

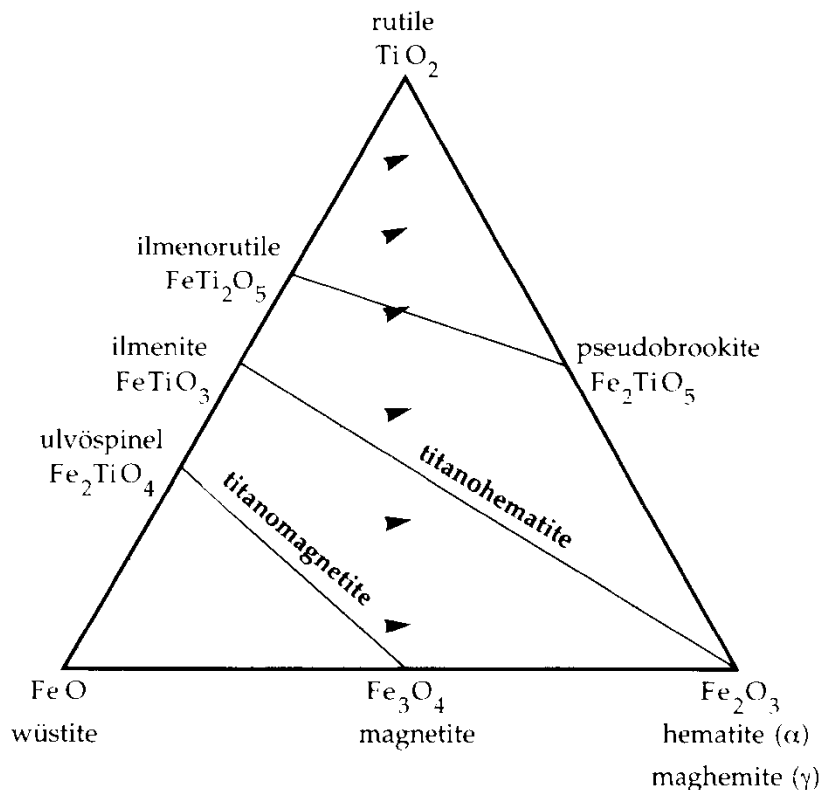


Fig. 5.14 Ternary compositional diagram of the iron–titanium oxide solid solution magnetic minerals.

Diagrama ternário

Nos vértices encontramos os minerais:

Rutilo –  $\text{TiO}_2$

Wustita –  $\text{FeO}$

Hematita –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Quando caminhamos de baixo para cima no diagrama ternário, diminui a quantidade de ferro.

As setas indicam o sentido de aumento no grau de oxidação, onde um íon de ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e um íon de  $\text{Ti}^{4+}$  são substituídos por dois íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ )

# Minerais magnéticos

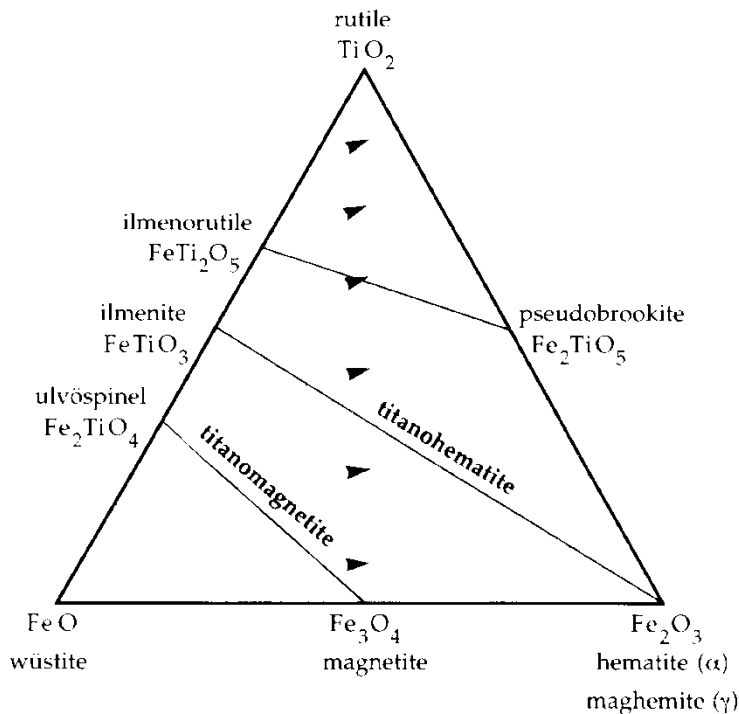


Fig. 5.14 Ternary compositional diagram of the iron-titanium oxide solid solution magnetic minerals.

A Wüstita – FeO é constituída por um íon de Fe<sup>2+</sup>.

A magnetita - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é constituída por 1 íon de Fe<sup>2+</sup> e dois íons de Fe<sup>3+</sup>

A hematita – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é constituída por dois íons de Fe<sup>3+</sup>

# Minerais magnéticos

Duas séries de solução sólida são importantes:

Série das Titanomagnetitas

Série das Titanohematitas ou ilmenohematitas.

A série das Pseudobroquitas é menos importante, pois os minerais desta série são paramagnéticos à temperatura ambiente e são raros na natureza.

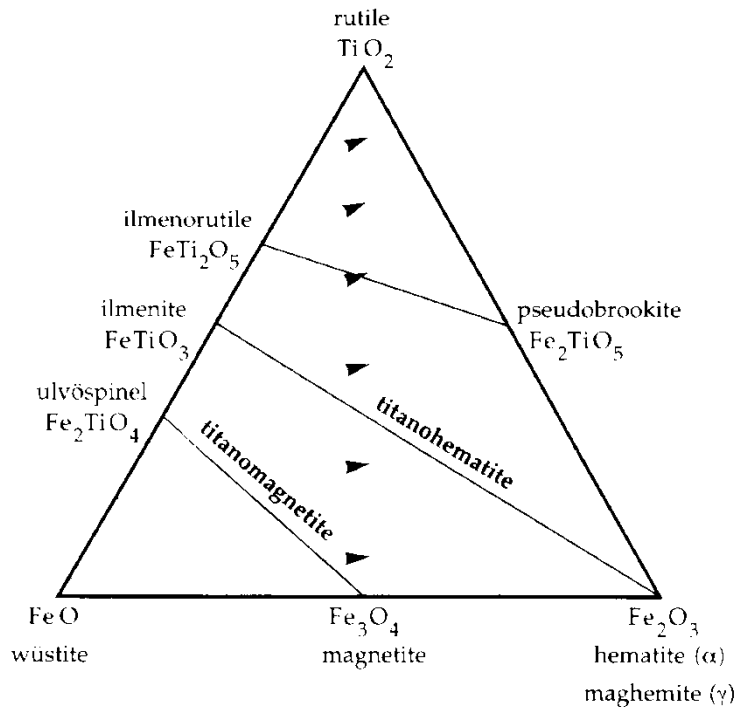


Fig. 5.14 Ternary compositional diagram of the iron-titanium oxide solid solution magnetic minerals.

# Série das titanomagnetitas

- Família de óxidos de ferro e titânio descrita pela fórmula geral:
- $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )
- $x$  indica a fração relativa de Ti na cela.
- Os extremos da série são:
- a magnetita –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e
- o ulvospinélio –  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  - este mineral é paramagnético à temperatura ambiente.
- Estrutura – unidade da cela forma um cubo.

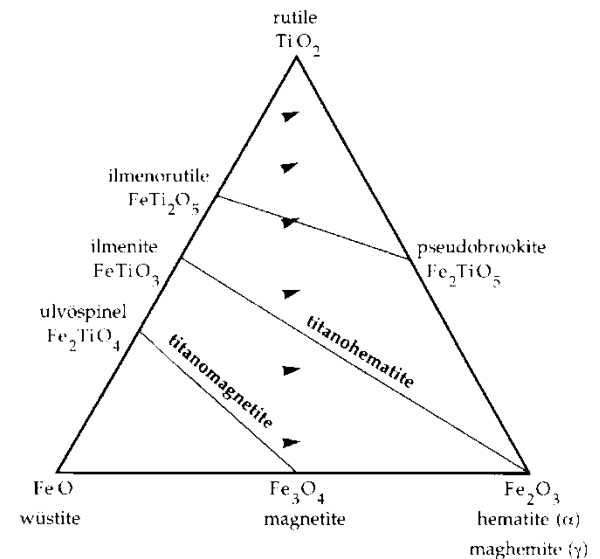


Fig. 5.14 Ternary compositional diagram of the iron-titanium oxide solid solution magnetic minerals.

# Série das titanomagnetitas

- Outro modo de representar a série das titanomagnetitas é:
- $x\text{Fe}_2\text{TiO}_4 (1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4$
- X representa a fração molecular de ulvospinélio.

# Série das titanomagnetitas

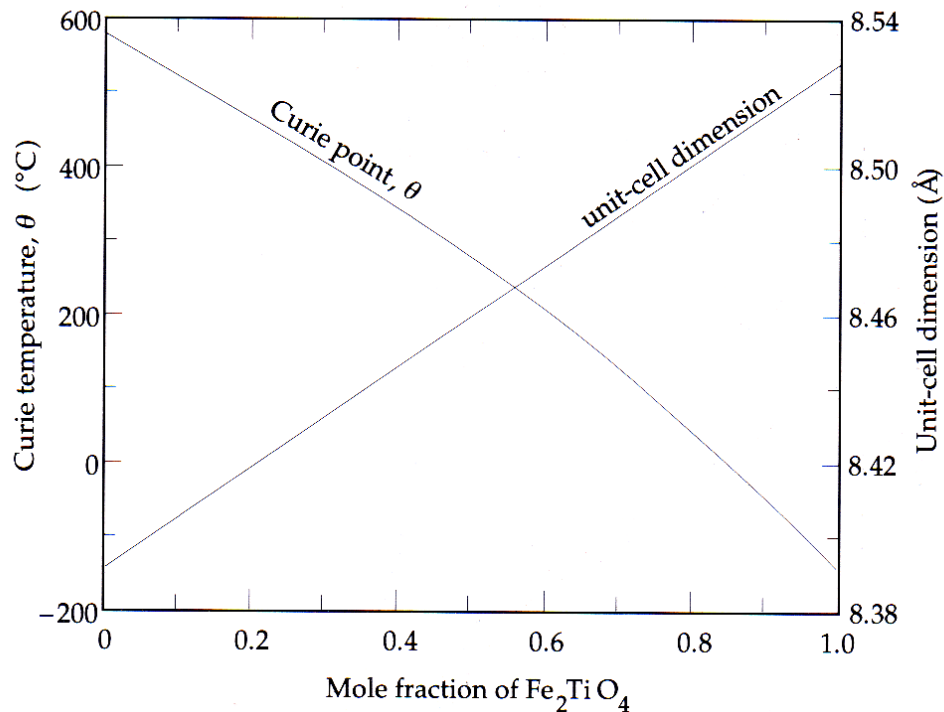


Fig. 5.15 Variations of Curie temperature and unit-cell size with composition in titanomagnetite (after Nagata, 1961).

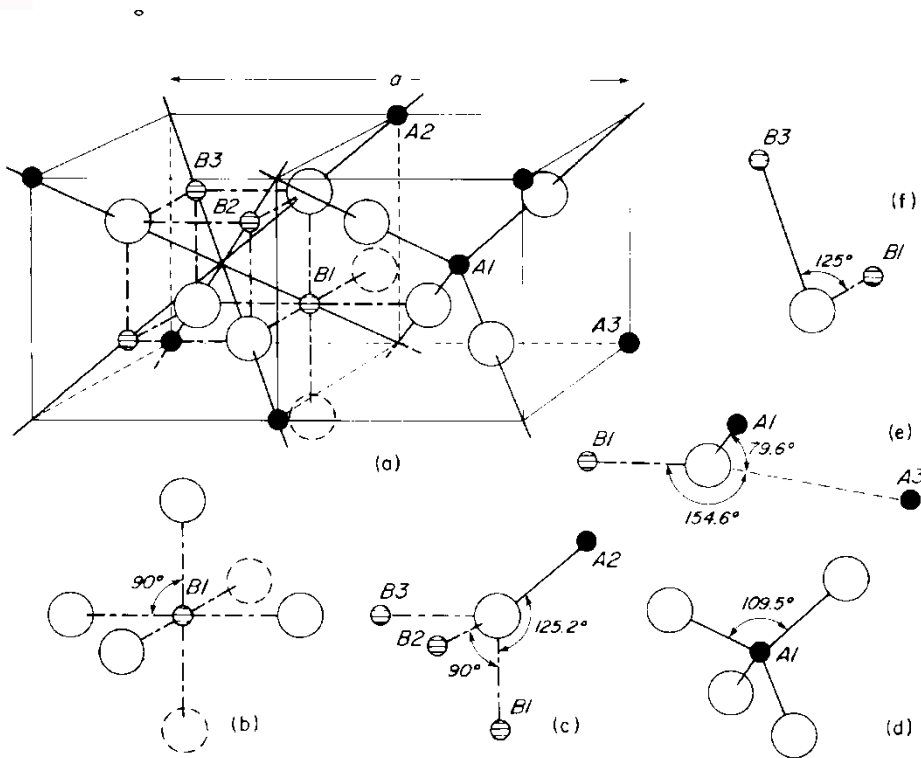
O tamanho da cela aumenta com o aumento de x (ulvospinélio).

A temperatura de Curie ( $T_C$ ) diminui com o aumento de x (ulvospinélio).

Observe que minerais com  $x > 0,8$  apresentam  $T_C$  abaixo de  $0^{\circ}\text{C}$ . Estes minerais são paramagnéticos à temperatura ambiente.

# Magnetita – $\text{Fe}_3\text{O}_4$

- A magnetita é um dos mais importantes minerais ferrimagnéticos.



**Figure 3.4** (a) Sketch of  $\frac{1}{4}$  of a unit cell of magnetite. The lattice parameter is  $a$ . Solid and hatched circles represent cations in tetrahedral (A-site) and octahedral (B-site) coordination, respectively, with  $\text{O}^{2-}$  ions (large open circles). (b)–(f) Bond angles for specific cation pairs in (a). Bond angles near  $90^\circ$  are unfavourable for superexchange coupling. [After Gorter (1954), with the permission of the publisher, Philips Research, Eindhoven, The Netherlands.]

Tetraedros e octaedros formam a cela unitária cúbica. Os círculos maiores representam íons de oxigênio. Os círculos pequenos cheios e hachurados representam os íons de Fe nas configurações tetraédrica (sítio A) e octaédrica (sítio B), respectivamente.

Em cada unidade de cela são 8 cátions  $\text{Fe}^{3+}$  (spin para baixo) no tetraedro, 8 íons de  $\text{Fe}^{3+}$  (spin para cima) no octaedro e 8 íons de  $\text{Fe}^{2+}$  (spin para cima) no octaedro

# Magnetita – $\text{Fe}_3\text{O}_4$

- Possui uma magnetização espontânea forte – 480 kA/m.
- Temperatura de Curie -  $T_c = 580^\circ\text{C}$ .
- Anisotropia de forma grande.
- A suscetibilidade é a mais forte entre os minerais que ocorrem na natureza -  $\chi \approx 1-10$  SI.
- Para muitas rochas sedimentares e ígneas a suscetibilidade magnética é proporcional a quantidade de magnetita na rocha.



# Maghemita - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

- Pode ser produzida pela oxidação da magnetita a baixas temperaturas.
- Magnetização forte –  $M_s \approx 380 \text{ kA/m}$
- Apresenta a mesma estrutura de rede cristalina da magnetita, mas composição química da hematita.
- É meta-estável – quando aquecida a temperaturas entre 250 e 500°C reverte para hematita.
- $T_c$  entre 470 e 695°C – depende da quantidade de outros íons na rede cristalina.
- Oxidação das titanomagnetitas à baixas temperaturas produz as titanomaghemitas (série de solução sólida das titanomaghemitas).
- Basaltos de fundo oceânico contém titanomagnetitas de grãos finos (Fração molecular de  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - x = 0,6$ , TM60).

# Série das titanohematitas

- Também chamados de Hemoilmenitas, Hematita-ilmenitas, Ilmenohematitas.
- Família de óxidos de ferro e titânio descrita pela fórmula geral:



- x indica a fração relativa de Ti na cela.

- Os extremos da série são:

- Hematita –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e

- Ilmenita –  $\text{FeTiO}_3$  - este mineral é paramagnético à temperatura ambiente.

- Estrutura romboédrica

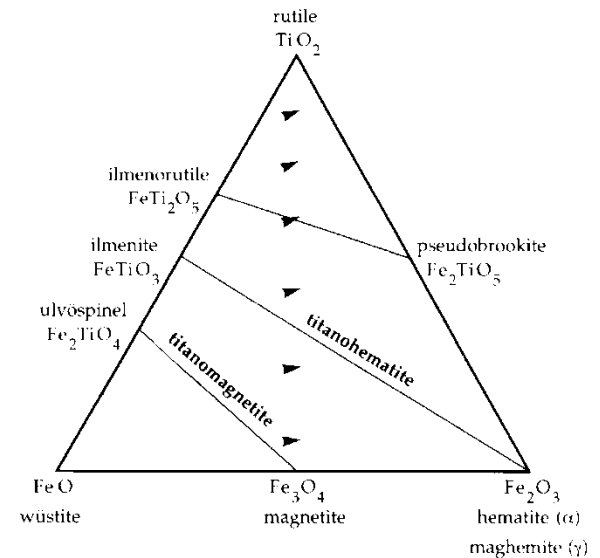


Fig. 5.14 Ternary compositional diagram of the iron-titanium oxide solid solution magnetic minerals.

# Série das titanohematitas

- Indo em direção a hematita, dois íons de  $\text{Fe}^{3+}$  substituem um  $\text{Fe}^{2+}$  e um de  $\text{Ti}^{4+}$ .
- Outro modo de representar a série das titanohematitas é:
- $x\text{FeTiO}_3 (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$
- X representa a fração molecular de ilmenita.

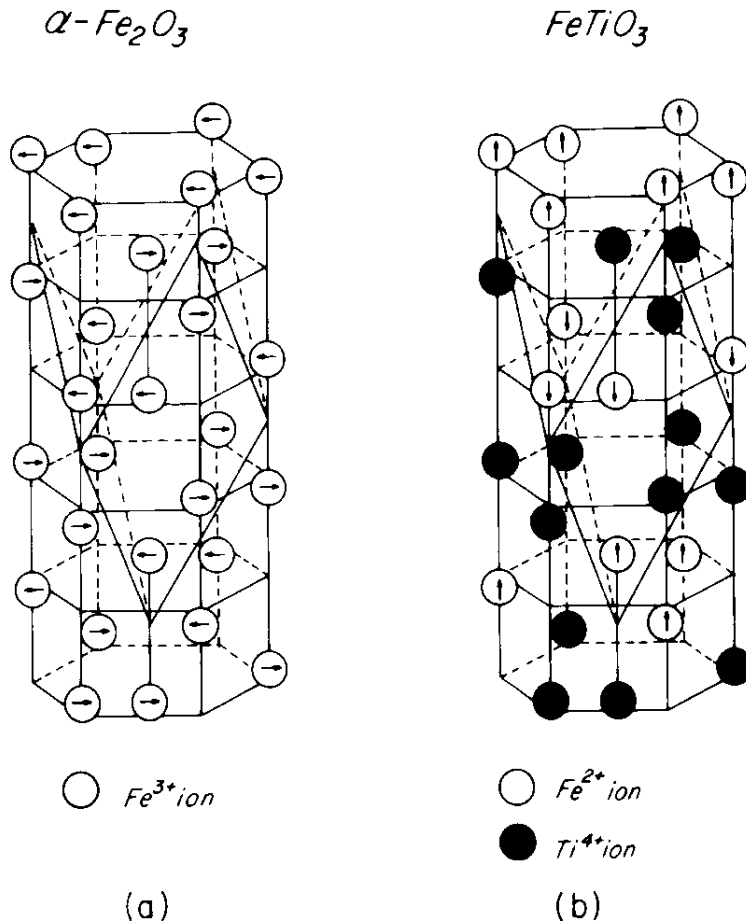
# Série das titanohematitas

- Como para as titanomagnetitas, a temperatura de Curie ( $T_c$ ) diminui e o tamanho da cela aumenta com o aumento de  $x$  (concentração de ilmenita).
- Para conteúdos de Ti entre  $0,5 < x < 0,95$  a titanohematita é ferrimagnética e para  $x < 0,5$  ela é antiferromagnética e exhibe um fraco ferromagnetismo parasítico.

# Hematita – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

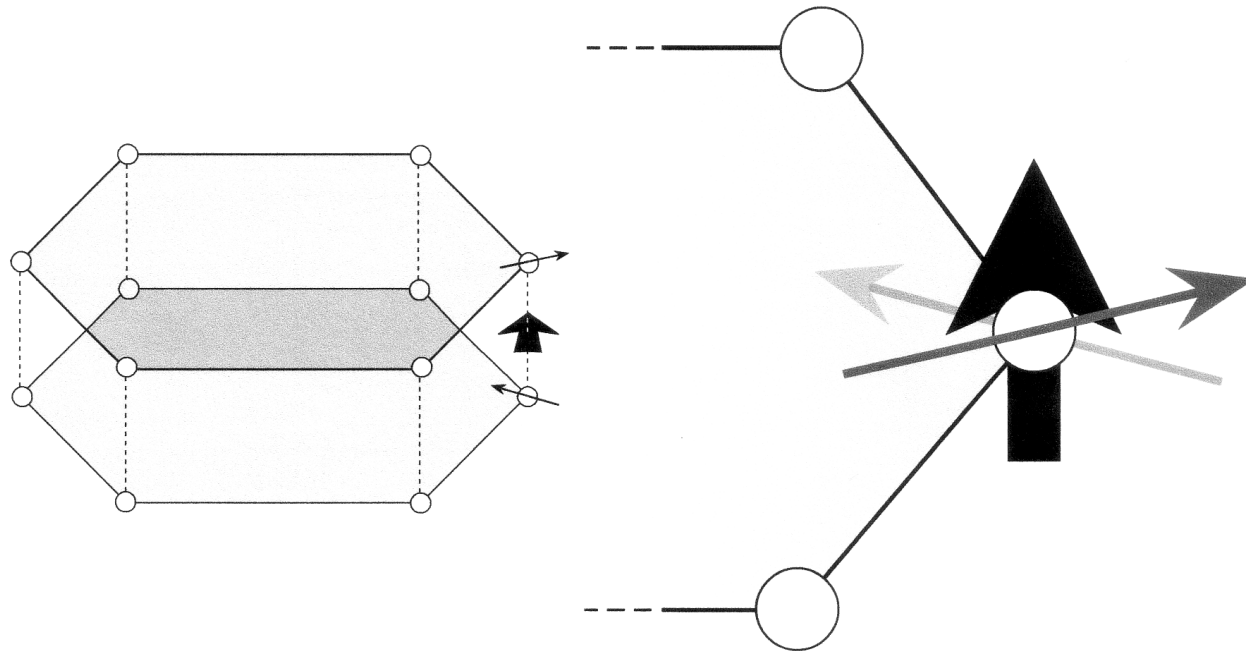
- As propriedades magnéticas originam-se de um ferromagnetismo parasítico, devido a inclinação dos momentos magnéticos e, possivelmente, devido a defeitos da rede cristalina.
- Fraca magnetização espontânea –  $M_s \approx 2,2 \text{ kA/m}$ .
- Forte anisotropia magnetocristalina/magnetoelástica
- –  $K_u \approx -10^3 \text{ J / m}^3$ .
- Ocorrência comum em sedimentos.
- Alta estabilidade magnética – coercividades muito altas.
- $T_c = 675^\circ\text{C}$
- Ocorre frequentemente como mineral secundário, formado pela oxidação de um mineral precursor, tal como a magnetita.

# Hematite



**Figure 3.22** The magnetic structures of hematite ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) and ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ). Ilmenite has an ordered cation distribution, with  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$  ions on alternate basal planes. [After Nagata (1961) Fig. 3.25, with the permission of the publisher, Maruzen Co. Ltd., Tokyo, Japan.]

# Hematita



**Figure 2.9** Coupling of cationic ( $\text{Fe}^{3+}$ ) magnetic moments in hematite. Planes of cations are basal (0001) planes; magnetic moments are parallel within a particular basal plane; coupling of cationic ( $\text{Fe}^{3+}$ ) magnetic moments between (0001) planes is shown on the right of the diagram; the magnetic moment in the upper plane is shown by the dark gray arrow; the magnetic moment in the lower plane is shown by the light gray arrow; the vector sum of these two nearly antiparallel magnetic moments is shown by the bold black arrow using a greatly expanded scale.

A inclinação dos momentos magnéticos no plano basal da rede cristalina, produz uma resultante como indicado na figura.

# Sulfetos de ferro

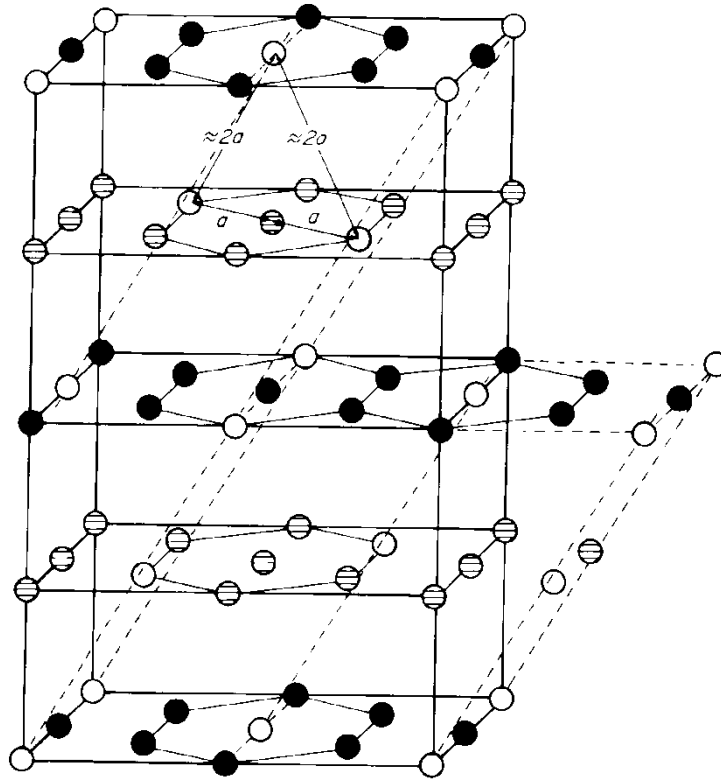
- Embora os óxidos de ferro sejam dominantes, as rochas contêm frequentemente outros minerais com propriedades ferromagnéticas – sulfetos de ferro.
- **Pirita -  $\text{FeS}_2$**  – é um sulfeto muito comum, especialmente em rochas sedimentares.
- Entretanto, ele é paramagnético à temperatura ambiente e não contribui para a magnetização remanente.
- Entretanto, pode ser fonte para a formação de minerais magnéticos, tais como, a **goetita** e **magnetita**.



# Pirrotita

- É um sulfeto de ferro não estequiométrico – número de ânions e cátions não são iguais na rede cristalina.
  - $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$
- x indica o número de lacunas.  $0 < x < 0,14$
- Estrutura hexagonal.
- Composições  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$  e  $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$  apresentam comportamento antiferromagnético.
- Pirrotita com a composição  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  é ferrimagnética
- $T_c = 320^\circ\text{C}$
- Magnetização espontânea forte – 80 kA/m - à temperatura ambiente.

# Pirrotita - $\text{Fe}_7\text{S}_8$



**Figure 3.26** The magnetic structure and distribution of vacancies (open circles) and  $\text{Fe}^{2+}$  ions (black and hatched circles, with oppositely directed moments) in pyrrhotite ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ). The structure is basically hexagonal, with magnetic sublattices corresponding to alternate basal planes. Vacancies are arranged on a monoclinic superlattice (dashed lines) and are located preferentially on one of the two magnetic sublattices, giving rise to ferrimagnetism. [After Stacy and Banerjee (1974), with the permission of the authors.]

As lacunas ocupam posições definidas na rede cristalina formando arranjos monoclinicos.

# Greigita – $\text{Fe}_3\text{S}_4$

- Mineral relativamente comum em sedimentos, formada em meio anóxico.
- Bactérias magnetotáticas podem biomineralizar  $\text{Fe}_3\text{S}_4$
- Estrutura similar à da magnetita.
- É ferrimagnética, porém possui magnetização espontânea um quarto menor que a da magnetita.
- $T_c = 330^\circ\text{C}$  (similar a da pirrotita)

# Oxihidróxido de Ferro

- Óxidos de ferro hidratados formam produtos de alteração na natureza, os quais são chamados, coletivamente, de limonitas.
- A Goetita -  $\alpha\text{FeOOH}$  – é um constituinte comum em solos e em alguns sedimentos (carbonatos)
- Antiferromagnética, mas possui um fraco ferromagnetismo (como a hematita).
- Alta coercividade – ultrapassa 5 T.
- Temperatura de Neel/Curie é variável: 60-170°C (depende das impurezas). Mais comum é 120°C
- É termicamente instável, passando para hematita à temperaturas acima de 350°C.

# Lepdocrocita - $\gamma\text{FeOOH}$

- Constituinte de menor proporção em solos e sedimentos.
- Antiferromagnética com  $T_N \lll T_a$ , portanto, não porta remanência à temperatura ambiente.
- Sua importância decorre do fato que este mineral desidrata para formar maghemita quando aquecido à temperaturas acima de  $250^\circ\text{C}$ . A maghemita, por sua vez, pode se transformar em hematita ( $> 400^\circ\text{C}$ ).

# Minerais magnéticos biogênicos

- Alguns organismos são capazes de precipitar magnetita, greigita ou oxihidróxido de ferro, bioquimicamente.
- Estes organismos se deslocam usando o campo geomagnético para se orientar: bactérias, moluscos, insetos (abelha) e até animais maiores (pombo).
- Os minerais magnéticos são mono-minerálicos, formam tamanhos pequenos e são cristalograficamente alinhados.
- Por exemplo, na bactéria magnetotática, os cristalitos de magnetita se alinham em cadeias paralelas ao eixo fácil  $\langle 111 \rangle$ , deste modo maximizando tanto os momentos magnéticos quanto a anisotropia de forma. Os organismos são capazes de produzir um controle do produto, em termos de tamanho de grão no intervalo de domínio simples.

# Minerais magnéticos biogênicos

- Supõe-se que estes organismos já tenham esta capacidade há muito tempo.
- Deste modo, magnetitas biogênicas antigas devem ter sido fossilizadas em sedimentos e rochas que se formaram com a deposição destas magnetitas.
- Kirschvink e Lowenstam (1979) sugerem que magnetitas biogênicas são os principais portadores de magnetização em sedimentos de mar profundo; estes ambientes são isolados de fontes de magnetitas detríticas.

FIM